



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI JEDNOTLIVÝCH  
GRAFENOVÝCH ZRN**

TRANSPORT PROPERTIES OF SINGLE GRAPHENE DOMAINS

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Filip Vysocký

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. Pavel Procházka

**BRNO 2017**



## Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Filip Vysocký</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	<b>Ing. Pavel Procházka</b>
Akademický rok:	2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### Transportní vlastnosti jednotlivých grafenových zrn

#### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Transportní vlastnosti polykrystalických grafenových vrstev, které jsou vyráběny metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD – Chemical Vapor Deposition) na kovových substrátech, ovlivňují za pokojových teplot převážně velikosti jednotlivých grafenových zrn. Na jejich hranicích dochází k rozptylu nosičů náboje, a jejich pohyblivost se tak zmenšuje.

Hlavním cílem této bakalářské práce bude použití jednotlivých grafenových zrn o velikosti větší než 100 mikrometrů k výrobě polem řízených tranzistorů. Následně bude u těchto grafenových krystalů stanovena střední volná dráha nosičů náboje. Tato hodnota bude srovnána se střední volnou dráhou nosičů v polykrystalickém grafenu.

#### Cíle bakalářské práce:

- 1) Rešeršní studie o výrobě grafenu metodou CVD.
- 2) Přenos jednotlivých grafenových zrn z měděné fólie na nevodivý substrát.
- 3) Použití elektronové litografie k vytvoření vodivého spojení mezi grafenovým zrnem a měřicími přístroji.
- 4) Měření transportních vlastností grafenových zrn.

#### Seznam doporučené literatury:

Novoselov, K. S., Geim, A. K. et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, Vol. 306, 666-669, (2004).

Geim, A. K., Novoselov, K. S. The rise of graphene. Nature Materials, Vol. 6, 183-191, (2007).

Zhang, Y., Zhang, L. et al., Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. Acc. Chem. Res., Vol. 46, 2329-2339, (2013).

Hao, Y., Wang, L. et al., Oxygen-activated growth and bandgap tunability of large single-crystal bilayer graphene. Nature Nanotechnology, Vol. 11, 426-431, (2016).

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce je zaměřena na výrobu jednotlivých grafenových zrn metodou chemické depozice z plynné fáze, jejich přenos na nevodivý substrát a následnou výrobu grafenových polem řízených tranzistorů. Teoretická část práce pojednává převážně o různých způsobech výroby grafenu. V praktické části práce je popsána výroba grafenových polem řízených tranzistorů elektronovou litografií a měření jejich transportní vlastností.

## **Summary**

This bachelor thesis is focused on the preparation of single graphene domains by chemical vapor deposition method, its transfer onto non-conductive substrates and subsequent fabrication of the graphene field effect transistors. The theoretical part of the thesis deals predominantly with different procedures of graphene production. The practical part of the thesis describes the production of graphene field effect transistors by electron beam lithography and the measurement of their transport properties.

## **Klíčová slova**

Grafen, CVD, přenos grafenu, elektronová litografie, FET tranzistor, transportní vlastnosti

## **Keywords**

Graphene, CVD, graphene transfer, electron beam lithography, FET transistor, transport properties

VYSOCKÝ, F. *Transportní vlastnosti jednotlivých grafenových zrn*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 31 s. Vedoucí Ing. Pavel Procházka.



Prohlašuji, že tuto bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pod odborným vedením Ing. Pavla Procházky, veškerá odborná literatura a data použítá v této práci jsou citována a uvedena v seznamu literatury.

Filip Vysocký





Rád bych na tomto místě poděkoval Ing. Pavlu Procházkovi za odborné vedení a cenné rady během tvorby této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Markovi Vaňatkovi za pomoc naprášením zlata. Také bych chtěl poděkovat své rodině za podporu během studia.

Filip Vysocký



# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grafen</b>	<b>5</b>
2.1	Elektrické vlastnosti grafenu . . . . .	6
2.2	Grafenový tranzistor . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Příprava grafenu</b>	<b>9</b>
3.1	Exfoliace grafitu . . . . .	9
3.1.1	Metoda využívající lepicí pásy . . . . .	9
3.1.2	Metoda využívající diamantového klínu . . . . .	10
3.1.3	Exfoliace z kapalné fáze . . . . .	10
3.2	Epitaxní růst . . . . .	10
3.3	Chemická depozice z plynné fáze . . . . .	11
3.3.1	CVD na niklové vrstvě . . . . .	11
3.3.2	CVD na měděné fólii . . . . .	12
3.3.3	Přenos grafenu . . . . .	15
<b>4</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>17</b>
4.1	Výroba grafenového tranzistoru elektronovou litografií . . . . .	17
4.2	Litografické kontaktování . . . . .	18
4.3	Transportní vlastnosti grafenových tranzistorů . . . . .	24
<b>5</b>	<b>Závěr</b>	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů</b>	<b>31</b>



# 1. Úvod

V polovině minulého století jsme byli svědky rychlého rozvoje informačních technologií. Rozvoj těchto technologií je bez nadsázky exponenciální – Mooreův zákon formulovaný v roce 1965 praví, že počet tranzistorů v integrovaných obvodech se přibližně za každé dva roky zdvojnásobí a tento trend platí dodnes. Nicméně tranzistory založené na křemíku, jenž jako materiál dominuje tranzistorové technice od počátku rozvoje těchto technologií, začínají dosahovat svých limitů. Proto se hledají nové, alternativní materiály, které by umožnily další rozvoj. Jako jeden z vhodných kandidátů se jeví grafen.

Po svém objevu v roce 2004 dvojicí vědců A. Geimem a K. Novoselovem (ocenění Nobelovou cenou v roce 2010) se grafen stal vědeckou senzací a dodnes je předmětem zkoumání mnoha vědeckých skupin po celém světě. Jedná se o materiál tvořený jednou či několika vrstvami atomů uhlíku uspořádaných v hexagonální mřížce. Podobá se grafitu, avšak na rozdíl od něj lze grafen považovat za dvoudimenzionální strukturu.



## 2. Grafen

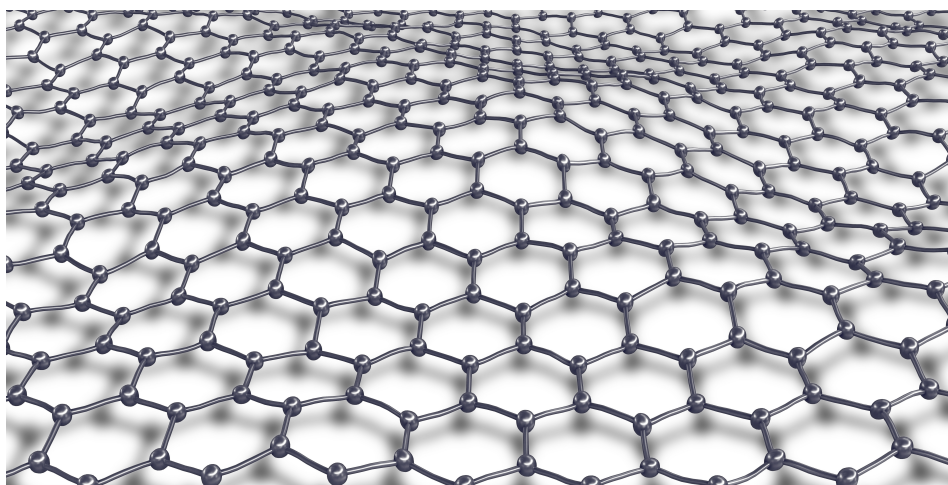
Grafen je materiál tvořený jednou vrstvou atomů uhlíku. Jednotlivé atomy uhlíku jsou vázány silnou vazbou  $\sigma$  a uspořádány do šestiúhelníků, jak je znázorněno na obrázku 2.1. Toto uspořádání souvisí s hybridizací  $sp^2$  valenčních orbitalů uhlíku. Vrstvy grafenu se mohou skládat na sebe, přičemž jsou vázány slabými van der Waalsovými silami (poté mluvíme o několikavrstvém grafenu). S rostoucím počtem vrstev přechází vlastnosti grafenu ve vlastnosti grafitu. Jedinečné elektrické a mechanické vlastnosti tohoto materiálu jsou tedy dány jeho atomární tloušťkou.

Velmi často je grafen označován jako polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu, jelikož jeho disperzní závislost, tj. závislost energie na hybnosti nosičů náboje, je lineární a protíná se v jediném bodě. Vykazuje vysokou pohyblivost nosičů náboje pohybující se kolem  $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a to i za pokojové teploty [1]. Za určitých podmínek může být dokonce supravodivý [2].

Z optických vlastností tohoto materiálu zmiňme absorpci světelného záření. Grafen pohlcuje pouze cca 2,3 % světla na vrstvu.

Grafen vykazuje také vyjímečné mechanické vlastnosti. Jedná se o jeden z nejpevnějších známých materiálů, jehož modul pružnosti v tahu měřený mikroskopem atomárních sil je 1 TPa [3]. Grafen je také velmi lehký, hustota grafenu se pohybuje kolem  $0,77 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ . Mimo to je ohebný, což je společně s jeho elektrickými a optickými vlastnostmi možné využít na výrobu fotovoltaických článků a ohebných displejů.

Uplatnění grafenu v budoucnu bude záviset především na kvalitě vyrobených vrstev, jelikož strukturální poruchy obvykle transportní vlastnosti grafenu zhoršují [4]. Dalšími možnými zdroji ovlivňování transportních vlastností grafenu mohou být nečistoty na povrchu, které mohou grafen dopovat [5]. Pro využití grafenu je tedy třeba najít levné a efektivní metody umožňující výrobu čistého grafenu s co nejmenším počtem strukturálních poruch.



Obrázek 2.1: Schematické znázornění struktury grafenu. Lze pozorovat, že grafen není čistě rovinná struktura [6].

## 2.1. Elektrické vlastnosti grafenu

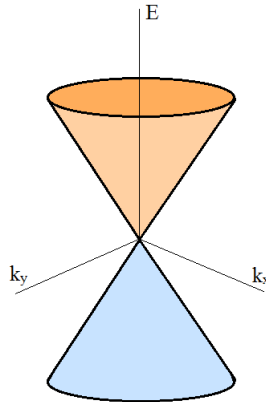
Jedinečné elektrické vlastnosti grafenu souvisí s jeho atomární tloušťkou, která ovlivňuje i jeho disperzní relaci. Tato relace, tedy závislost energie nosičů náboje  $E$  na vlnovém vektoru  $k$ , je dána vztahem

$$E(k) = \hbar k v_F, \quad (2.1)$$

kde  $\hbar$  je redukovaná Planckova konstanta,  $v_F$  Fermiho rychlost. Na obrázku 2.2 je tato disperzní závislost vykreslena ve směru vlnových vektorů  $k_x$  a  $k_y$ . Tzv. Diracovy kužely se protínají v jednom bodě, často označovaném jako Diracův bod. Pokud se Fermiho hladina grafenu nachází nad Diracovým bodem, majoritními nosiči náboje jsou elektrony. V opačném případě jsou majoritní nosiče náboje díry.

Pokud je valenční pás grafenu zcela zaplněn elektrony, nachází se Fermiho hladina v Diracově bodě. V grafenu v tomto případě nejsou žádné volné nosiče náboje a odpor grafenu by tedy měl být teoreticky nekonečný. Vzhledem k tomu, že se valenční a vodivostní pásy dotýkají pouze v Diracově bodě, je grafen často označován jako polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu. V literatuře je také velmi často používáno tvrzení, že se nosiče náboje v grafenu pohybují tak, jako by neměly žádnou hmotnost. Toto tvrzení matematicky vychází z definice tzv. efektivní hmotnosti částic  $m^*$ , pro kterou platí:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}. \quad (2.2)$$



Obrázek 2.2: Zobrazení disperzní závislosti energie nosičů náboje grafenu označované často jako Diracovy kužely. Vrchní kužel představuje stavy elektronů ve vodivostním pásu, spodní kužel pak představuje stavy elektronů ve valenčním pásu.

V tomto případě však nelze počítat derivaci klasicky, neboť v místě, kde se Diracovy kužely protínají nastává singularita, tzv. Diracův bod. Druhá derivace vyjadřuje zakřivení, tedy čím menší poloměr, tím větší zakřivení a tedy i hodnota derivace. Lze uvažovat, že vrchol Diracova kužele je hemisféra, kde se poloměr této polokoule limitně blíží nule. Hodnota druhé derivace se tedy musí limitně blížit nekonečnu. Tímto způsobem je možné v Diracově bodě definovat efektivní hmotnost elektronů, která je v tomto případě nulová.



Pohyblivost nosičů náboje  $\mu$  je definována jako součin elementárního náboje  $e$  a střední doby mezi srážkami  $\tau$  materiálu podělený efektivní hmotností:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}. \quad (2.3)$$

Jelikož je efektivní hmotnost elektronů v okolí Diracova bodu nulová, pohyblivost elektronů v grafenu roste nade všechny meze. V praxi má pohyblivost elektronů v grafenu samozřejmě konečnou hodnotu, za nízkých teplot se pohybuje kolem  $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , teoreticky by však bylo možné dosáhnout větších hodnot [7].

Vodivost grafenu podle Drudeho modelu souvisí s pohyblivostí nosičů náboje jako

$$\sigma = ne\mu. \quad (2.4)$$

## 2.2. Grafenový tranzistor

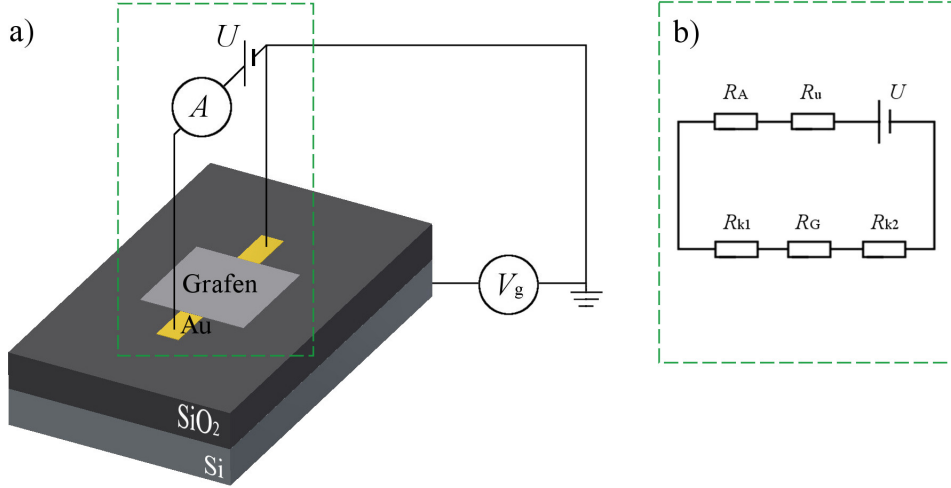
Polem řízený tranzistor (zkráceně FET z anglického Field Effect Transistor) je polovodičová součást sloužící k zesilování a spínání signálů. V základním uspořádání jsou tyto tranzistory vyrobeny ze tří elektrod. Proud procházející mezi dvěma z nich je obvykle zesilován nebo spínán přivedením elektrického napětí na tzv. hradlovou elektrodu.

V současnosti je ve většině elektronických zařízení základním prvkem křemík. Jeho nahrazení grafenem by v budoucnu v případě tranzistorů mohlo vyřešit mnoho problémů. Vzhledem k jeho výjimečným elektrickým vlastnostem by bylo při jeho použití možné vyrábět tranzistory s taktovací frekvencí řádově v THz [8]. Další výhodou použití grafenu by byla možnost redukovat jeho velikost až v podstatě na atomární úroveň, neboť grafen může zůstat stabilní, i když je zmenšen na jediný uhlíkový šestihran [9]. Pro uplatnění grafenu v logické technice je však nutné mít možnost zabránit průchodu proudu skrz grafen, s čímž souvisí šířka jeho zakázaného pásu. Grafen je sice označován jako polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu, a teoreticky by tedy měl mít v určitém stavu nekonečný odpor, prakticky se však u jedné vrstvy grafenu toho stavu nepodařilo dosáhnout. Grafenový tranzistor je tak obtížné přepnout do stavu vypnuto. V současné době se mnoho vědeckých skupin zabývá způsoby, jak rozšířit zakázaný pás grafenu. Jednou z možností je výroba grafenových nanopásek, u kterých dochází k rozšiřování zakázaného pásu. Dále je možné rozšířit zakázaný pás grafenu u dvou vrstev grafenu nebo při aplikaci mechanického napětí na grafenovou vrstvu. Nicméně žádným ze zmíněných způsobů se doposud nepodařilo dosáhnout požadovaných kvalit [10].

Na obrázku 2.3a je ukázáno základní uspořádání grafenového polem řízeného tranzistoru s elektrickým zapojením pro měření transportních vlastností grafenové vrstvy. V obvyklých experimentech je ke grafenu připojen zdroj napětí  $U$  a měřen proud  $I$  procházející vrstvou. Z Ohmova zákona je poté možné vypočítat naměřený odpor  $R = U/I$ . Dále je ke křemíkovému substrátu připojeno hradlové napětí  $V_g$ , kterým je možné měnit koncentraci nosičů náboje v grafenu.

Při dvoubodovém měření odporu je však nutné vzít v úvahu i možné vlivy odporů kontaktů a vnitřních odporů měřicích přístrojů. Na obrázku 2.3b je ukázáno schéma obvodu z obrázku 2.3a, ve kterém jsou tyto odpory, tedy odpory kontaktů  $R_{k1}$ ,  $R_{k2}$ , vnitřní odpor ampérmetru  $R_A$  a vnitřní odpor zdroje  $R_u$ , zahrnuty. Tyto odpory jsou zapojeny v sérii a jejich hodnoty se sčítají. Vzhledem k tomu, že odpor grafenu  $R_G$  je mnohem větší než tyto odpory, budou v této práci zanedbány.

## 2.2. GRAFENOVÝ TRANZISTOR



Obrázek 2.3: a) Schematické zobrazení grafenového tranzistoru se zapojením pro měření transportních vlastností grafenu. Kontakty mohou být zhotoveny např. ze zlata elektro novou litografií. b) Schéma elektrického obvodu z vyznačené oblasti.  $R_u$  je vnitřní odpor zdroje napětí  $U$ ,  $R_{k1}$  a  $R_{k2}$  jsou odpory zlatých kontaktů ke grafenovému zrnku, které vykazuje odpor  $R_G$ .

Pokud je grafenová vrstva uzemněna a na křemík přivedeno hradlové napětí  $V_g$ , jedná se o plošný kondenzátor. Náboj, který se po přivedení hradlového napětí  $V_g$  hromadí v grafenu, je

$$Q = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} V_g, \quad (2.5)$$

kde  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$  je permitivita vakua,  $\varepsilon_r = 3,9$  je relativní permitivita SiO<sub>2</sub>,  $S$  je plocha elektrod a  $d$  je tloušťka SiO<sub>2</sub> (290 nm).

Plošná koncentrace nosičů náboje  $n$  představuje počet nosičů na jednotkovou plochu. Celkový náboj kondenzátoru je dán elementárním nábojem  $e$  násobeným počtem jednotlivých nosičů náboje  $Q = Ne$ , a proto je možné k vyjádření koncentrace nosičů náboje využít vztahu 2.5 následujícím způsobem:

$$n = \frac{N}{S} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{ed} V_g = \alpha V_g, \quad (2.6)$$

kde  $\alpha = \varepsilon_0 \varepsilon_r / ed \approx 7,7 \cdot 10^{14} \text{ V}^{-1} \text{ m}^{-2}$  je konstanta. Po využití rovnice 2.5 v rovnici 2.4 pro výpočet pohyblivosti nosičů náboje je vodivost

$$\sigma = e \mu \alpha V_g. \quad (2.7)$$

Závislost vodivosti grafenu by tedy měla být lineární (s výjimkou místa Diracova bodu). Směrnice této závislosti tedy udává hodnotu  $e \mu \alpha$ , ze které je již možné pohyblivost  $\mu$  vypočítat.

## 3. Příprava grafenu

V současnosti existuje několik různých metod přípravy grafenu. Mezi nejčastěji používané patří mechanická exfoliace grafitu a metoda chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition – CVD). Využitím metody exfoliace grafitu je možné připravit kvalitní grafenové vrstvy, jejichž velikost však dosahuje pouze několika  $\mu\text{m}^2$ , což je pro průmyslové využití grafenu zcela nedostačující. Z tohoto důvodu je nezbytné zdokonalit metodu umožňující výrobu velkých grafenových ploch, jenž jsou současně velmi kvalitní.

Z tohoto hlediska se jeví jako nejperspektivnější metoda CVD, kterou je možné vytvořit polykrystalickou strukturu grafenu v podstatě neomezené velikosti [11]. Kvalita těchto vrstev je však ovlivněna velikostí jednotlivých grafenových zrn a drsností měděných substrátů. Z tohoto důvodu se velké množství výzkumu zaměřilo na růst grafenu metodou CVD a zvyšování jeho kvality.

### 3.1. Exfoliace grafitu

Výroba grafenu exfoliací grafitu využívá slabých van der Waalsových sil mezi jednotlivými vrstvami uhlíku v krystalickém grafitu. Exfoliace může být založena na mechanickém nebo chemickém principu.

#### 3.1.1. Metoda využívající lepicí pásky

Grafen byl A. Geimem a K. Novoselovem objeven v roce 2004 za použití právě této metody. V prvním kroku výroby grafenu je lepicí páska přiložena ke krystalu grafitu a poté i s několika vrstvami grafitu odtržena. Následně je páska přitlačena k substrátu, na kterém se lokálně vytvoří adhezí síly mezi substrátem a povrchem grafitové vrstvy, které jsou větší než van der Waalsovy síly držící jednotlivé grafitové vrstvy pohromadě. Po odlepení pásky na substrátu zůstávají grafitové vrstvy, mezi kterými se však také vyskytují i jednovrstvé grafenové monokrystaly [7].

Jelikož má grafen nízkou absorpci světla (přibližně 2,3 %), je na substrátech téměř průhledný a nelze jej pozorovat optickými metodami. Pokud je však jako substrát použit křemík s vrstvou  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 280 nm, dochází mezi odraženými paprsky k destruktivní interferenci, a lze tedy k charakterizaci grafenových vrstev použít optického mikroskopu. K přesnému určení počtu vrstev grafenu je však vhodnější používat Ramanovy spektroskopie [9].

Exfoliací grafitu je možné připravit velmi kvalitní grafenové vrstvy o rozloze v řádu stovek nanometrů až jednotek či desítek mikrometrů čtverečních. Pozice a velikost grafenových zrn je však při výrobě téměř náhodná. Navíc je třeba grafen hledat mezi nepoměrně větším množstvím grafitových vrstev.

## 3.2. EPITAXNÍ RŮST

### 3.1.2. Metoda využívající diamantového klínu

Jedna z dalších metod mechanické exfoliace grafitu využívá monokrystalického diamantu, který je používán jako klín k mechanickému oddělení jednotlivých grafitových vrstev. Klín je při této metodě upevněn paralelně s vrstvami krystalu grafitu a je rozkmitán pomocí ultrazvuku. Zařízení poté odebírá grafit po vrstvách o tloušťce až jednoho atomu. Tato metoda však vyžaduje vysokou přesnost uchycení vzorků na určených pozicích, pohybu stolku s vzorkem, a samozřejmě také vysokou přesnost pohybu diamantového klínu. Vzhledem k těmto limitům se doposud podařilo připravit pouze několikavrstvý grafen s rozlohou řádově v desítkách nanometrů [12].

### 3.1.3. Exfoliace z kapalně fáze

Na rozdíl od výše zmíněných exfoliačních metod je exfoliace z kapalně fáze založena na chemickém principu. Vhodné rozpouštědlo naruší slabé van der Waalsovské vazby, silné vazby  $\sigma$  v rovině grafenu přitom zůstanou nenarušeny. Roztok je poté vložen do ultrazvukové čističky, která grafit rozdělí na jednotlivé vrstvy uhlíku. Následně je vzorek vložen do centrifugy k oddělení těžších vrstev a lehčího grafenu o několika vrstvách.

Grafen připravený touto metodou je velmi kvalitní, jeho rozměry však stejně jako u mechanické exfoliace nepřesahují 1  $\mu\text{m}$  [13]. Další nevýhodou této metody je, že neumožňuje výrobu grafenových vrstev s přesně definovanou velikostí. Umožňuje však levně vyrobit velké množství grafenových vrstev.

## 3.2. Epitaxní růst

Při výrobě grafenu epitaxi je velmi často jako substrát používán karbid křemíku SiC. Za vysokých teplot (1400 °C–1600 °C) dochází k odpaření křemíkových atomů. Zbývající uhlíkové atomy jsou pak přeuspořádány do struktury grafenu. Při vytvoření určitých podmínek při růstu je možné připravit grafen o jedné vrstvě [14].

Takto vytvořené grafenové vrstvy mají ve srovnání s exfoliovaným grafenem nižší kvalitu, což je dáno strukturními poruchami a silnou vazbou k substrátu. Tato metoda však umožňuje tvorbu rovného grafenu, který je navíc již vytvořen na nevodivém substrátu. Toho je možné využít při základním výzkumu vlastností grafenu, u kterých je rovný povrch vyžadován (Scanning tunneling microscopy – STM, Angle-resolved photoemission spectroscopy – ARPES, Low-energy electron microscopy – LEEM, atd.).

### 3.3. Chemická depozice z plynné fáze

Metoda CVD je používána k výrobě tenkých vrstev na povrchu substrátů. Jelikož umožňuje výrobu vrstev o velké ploše při jedné depozici, je velmi často využívána v průmyslu.

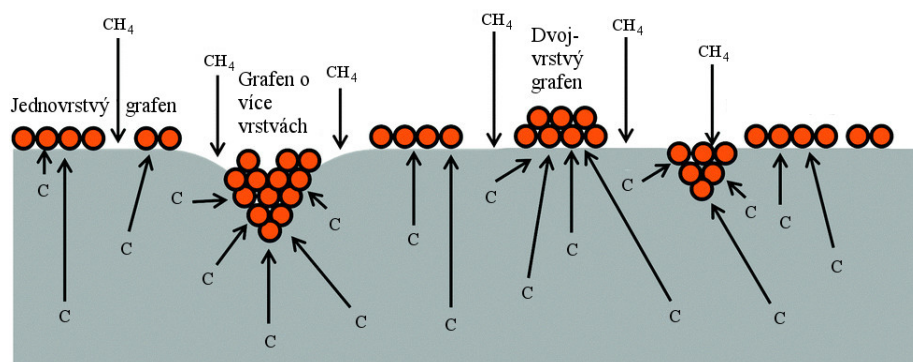
Princip této metody je založen na využití tepelné nestability plynů, označovaných jako prekurzory. Prekurzor je při depozici vpuštěn do reakční nádoby s katalyzátorem, který je zahřát na určitou teplotu, což na jeho povrchu způsobí rozklad prekurzoru. Vzniklé částice adsorbují na povrch katalyzátoru, a vytváří tak povrchovou vrstvu. Tato metoda je velmi variabilní, je možné ji ovlivnit podle tlaku v reakční nádobě, vlastností použitého prekurzoru, druhem katalyzátoru, tokem použitých plynů nebo způsobem zahřívání.

CVD metodu je možné také využít k výrobě velkých ploch polykrystalického grafenu. Ve srovnání s grafenem připraveným exfoliačními metodami bývají však tyto vrstvy méně kvalitní.

#### 3.3.1. CVD na niklové vrstvě

Jedním z možných katalyzátorů pro růst grafenu je nikl. Ve srovnání s ostatními kovy však vykazuje vyšší rozpustnost uhlíku za vysokých teplot, což ovlivňuje i počet vytvářených grafenových vrstev. Nikl je tak velmi často používán pro růst více vrstev grafenu. Při typickém růstu grafenu je pro odstranění nečistot a oxidů z povrchu substrát nejdříve žhán v toku vodíku při teplotách vyšších než 1000 °C. Následně je do reaktoru vpouštěn uhlovodík (zpravidla metan), který se na povrchu niklu rozkládá, a dochází tak k formování grafenové vrstvy.

Uhlík vzniklý při rozpadu prekurzoru může adsorbovat na povrch niklové vrstvy nebo může vzhledem k vysoké rozpustnosti uhlíku v niklu difundovat do vnitřní části katalyzátoru. S klesající teplotou klesá i rozpustnost uhlíku v niklu, a přebytečný uhlík tak při chlazení precipituje zpět na povrch, kde pod již vzniklou grafenovou vrstvou vytváří další vrstvy, jak je znázorněno na obrázku 3.1. Z toho důvodu má rychlost chlazení vliv na počet vrstev připraveného grafenu [15].



Obrázek 3.1: Schematické zobrazení růstu grafenu na povrchu niklu. Po rozkladu prekurzoru může uhlík být adsorbován na povrch nebo difundovat do niklu. Uhlík, který difundoval do vrstvy niklu precipituje ve fázi chlazení zpět na povrch a vytváří další vrstvy [16].

Kvalita připravovaných grafenových vrstev je z důvodu epitaxního růstu ovlivněna velikostí a orientací zrn niklu. Ukázalo se, že uhlík má tendenci precipitovat na hrani-

### 3.3. CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE

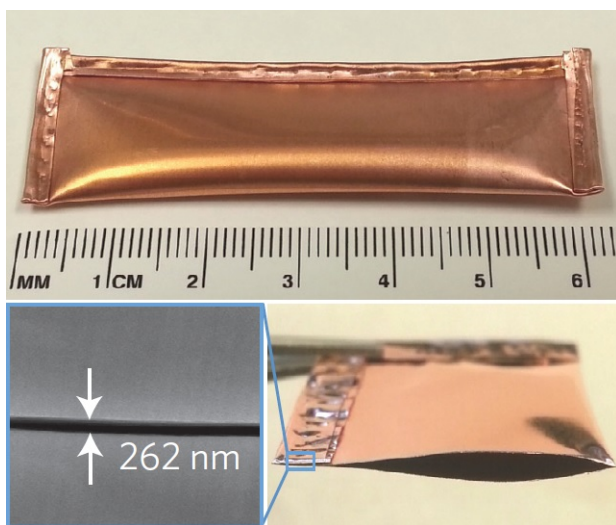
cích jednotlivých niklových zrn [16]. Tento vliv je možné částečně potlačit žíháním niklu při teplotě 1000 °C v Ar/H<sub>2</sub> atmosféře před depozicí. Na polykrystalické vrstvě niklu je možné připravit souvislou vrstvu grafenu, jež je z 72,8% tvořena jednou vrstvou, zbytek jsou ostrůvky grafenu o více vrstvách. Pokud je jako katalyzátor použit monokrystalický nikl Ni(111), je možné za stejných podmínek vytvořit vrstvu grafenu, jež je z 91,4% tvořena jednou vrstvou [17].

#### 3.3.2. CVD na měděné fólii

Při výrobě grafenu metodou CVD je jako katalyzátor velmi často využívána měď. Obvykle se jedná o válcovanou měděnou fólii o tloušťce 25 μm. Měď je pro růst grafenu oproti niklu vhodnějším katalyzátorem, neboť vykazuje velmi malou rozpustnost uhlíku. Tvorbu grafenové vrstvy pak méně ovlivňuje rychlost chlazení nebo doba žíhání substrátu. Proto je na mědi možné vytvořit kvalitnější grafenové vrstvy.

Ukázalo se, že pro růst kvalitního polykrystalického grafenu za nízkého tlaku je důležitá vysoká teplota a velmi nízký parciální tlak prekursoru v reaktoru. Růst grafenu je obvykle prováděn za teplot vyšších než 1000 °C a při tlaku 10<sup>-3</sup> Torr [18].

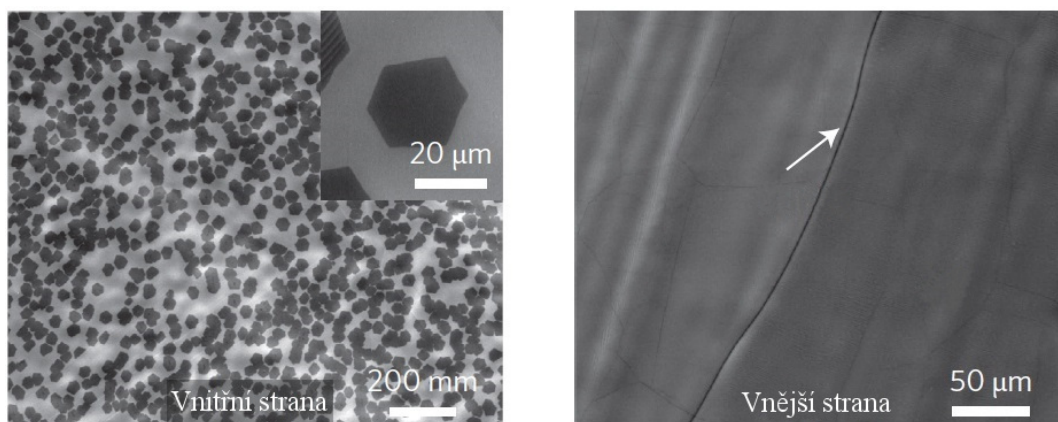
Pro výrobu velkých grafenových krystalů je možné využít tvorby balíčku z měděné fólie jejím přeložením a přehnutím jejích okrajů, tak jak je ukázáno na obrázku 3.2. V přehnutých částech fólií je po žíhání mezera o velikosti 200–400 nm, což je při obvyklých experimentech velikost přibližně třikrát menší, než je střední volná dráha molekul CH<sub>4</sub>. Jednotlivé molekuly tak do vnitřních oblastí pronikají převážně difuzí, a parciální tlak metanu je tak v těchto oblastech značně snížen [19].



Obrázek 3.2: Fotografie přehnuté a uzavřené měděné fólie po růstu grafenu metodou CVD. Velikost mezery na okrajích fólie se po růstu grafenu pohybuje v rozmezí 200–400 nm, což vzhledem ke střední volné dráze molekul metanu ovlivní parciální tlak uvnitř balíčku [19].

**CVD na měděné fólii s vysokým obsahem kyslíku**

V roce 2009 zjistila vědecká skupina pod vedením prof. Ruoffa, že růst grafenu na vnějších i vnitřních stranách přehnutých a uzavřených měděných fólií s vysokým obsahem kyslíku je ve srovnání s růstem grafenu na fóliích s nízkým obsahem kyslíku značně odlišný. V případě použití fólií s nízkým obsahem kyslíku je při růstu grafenu na vnějších stranách fólie obvykle vytvořena polykrystalická vrstva grafenu, tak jak je ukázáno na obrázku 3.3.

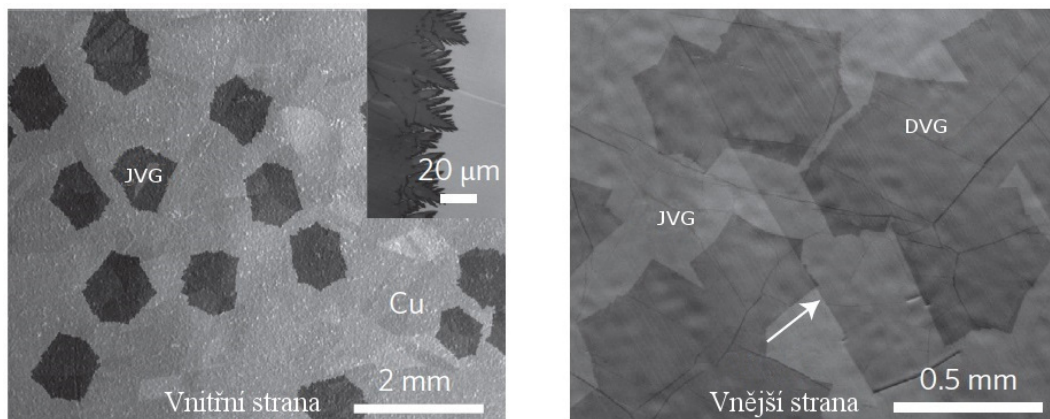


Obrázek 3.3: Povrch vnější a vnitřní strany fólie zhotovené z mědi s nízkým obsahem kyslíkových příměsí po růstu grafenu. Tmavá místa na levém obrázku značí ostrůvky monokrystalického grafenu o velikosti přibližně 20  $\mu\text{m}$ , světlá místa značí povrch mědi. Vnější povrch měděné fólie na pravém obrázku je celý pokryt polykrystalickou vrstvou grafenu. Bílá šipka ukazuje na hranici Cu zrna. Zobrazeno elektronovým mikroskopem [19].

Na vnitřních stranách jsou vytvořeny jednotlivé krystaly grafenu. Velikost těchto krystalů je poté určena především dobou růstu. Při delších dobách růstu dochází i na vnitřní straně ke zformování polykrystalické vrstvy, a kvalita grafenu je tak určena hustotou iniciačních míst růstu, která ovlivňuje i velikost těchto krystalů. V případě vysoké hustoty iniciačních míst, jako např. na obrázku 3.3, tedy při delších dobách růstu, dochází ke spojení nejbližších zrn a k dalšímu růstu jednotlivých zrn nedochází [20].

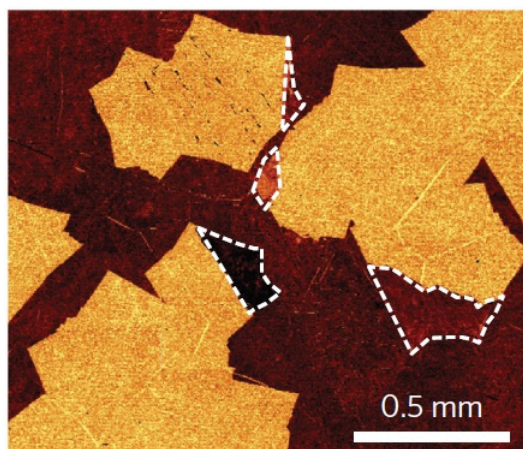
### 3.3. CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE

Růst grafenu na fóliích s vysokým obsahem kyslíku je ve srovnání s grafenem připraveným na fóliích s nízkým obsahem kyslíku za stejných podmínek velmi odlišný. Povrch vnější a vnitřní strany fólie s vysokým obsahem kyslíku po růstu grafenu, měřený elektronovým mikroskopem, je ukázán na obrázku 3.4.



Obrázek 3.4: Povrch vnitřní a vnější strany měděné fólie s vysokým obsahem kyslíkových příměsí po růstu grafenu, který byl měřen elektronovým mikroskopem. Tmavá místa na levém obrázku značí monokrystalické ostrůvky jedné vrstvy grafenu (JVG) o velikosti zhruba  $600 \mu\text{m}^2$ . Světlá místa značí povrch mědi. Světlejší místa na pravém obrázku značí polykrystalickou vrstvu grafenu, která pokrývá celý vnější povrch fólie. Tmavší místa představují ostrůvky dvojvrstvého grafenu (DVG), které byly vytvořeny pod polykrystalickou vrstvou grafenu. Bílá šipka ukazuje na hranici zrna Cu [19].

Na vnitřních stranách fólií narostla přibližně třicetkrát větší grafenová zrna, což souvisí s mnohem menší hustotou iniciačních míst grafenu [19]. Vnější strana byla opět pokryta grafenovou vrstvou, překvapivě však pod touto vrstvou narostla velká zrna druhé vrstvy grafenu, což nebývá obvyklé. Zformování první vrstvy grafenu povrchu mědi obvykle zabrání dalšímu rozkladu prekursoru a další vrstvy se již neformují. Počet grafenových vrstev byl ověřen skenovací Ramanovou mikroskopií, jejíž výsledky jsou ukázány na obrázku 3.5.



Obrázek 3.5: Vnější strana měděné fólie s vysokým obsahem kyslíkových příměsí po růstu grafenu z obr 3.2., která byla měřena skenovacím Ramanovým mikroskopem. Světlá místa znázorňují grafen o dvou vrstvách [19].



Formování druhé grafenové vrstvy na vnějších stranách fólie a velkých grafenových krystalů na vnitřních stranách bylo teoreticky vysvětleno dehydrogenací metanu, která je umožněna zbytkovými kyslíkovými atomy v mědi [18]. Bylo ukázáno, že pokud se v mědi nachází kyslík, dojde s mnohem větší pravděpodobností k úplnému odstranění vodíku z molekul metanu. Uhlíkové atomy poté mohou snadno difundovat z vnitřních částí fólie na vnější a vytvořit tak druhou vrstvu grafenu. V případě fólií z velmi čisté mědi bez kyslíku není úplná dehydrogenace metanu téměř možná. Difuze uhlíkových atomů s vodíkem měděnou fólií je velmi energeticky náročná a téměř k ní nedochází. Z tohoto důvodu je pro růst velkých grafenových krystalů kyslík v mědi zásadní.

### 3.3.3. Přenos grafenu

Grafen vyráběný metodou CVD je zpravidla připravován na kovových substrátech. Pro praktické využití je však nutné grafen přenést na nevodivý substrát. To je možné realizovat různými způsoby.

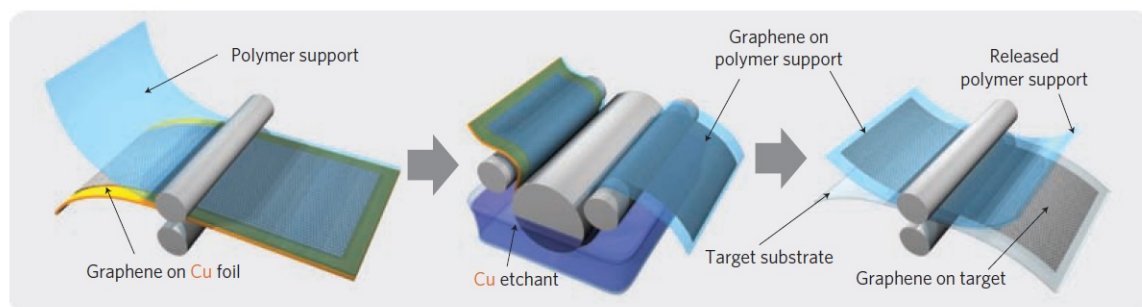
Nejznámějším a nejrozšířenějším způsobem přenosu grafenu je tzv. "mokrý metoda". Na povrch grafenu na kovovém substrátu je nanášena vrstva polymeru (nejčastěji polymethylmethakrylátu). Kov je poté vložen na hladinu kovového rozpouštědla, kde se substrát rozpustí. Grafenová vrstva s polymerem je poté přenesena na hladinu destilované vody, ve které jsou odstraněny zbytky rozpouštědla. Polymer s grafenem je pak přenesen na požadovaný substrát. Následně jsou zbytky PMMA odstraněny v organických rozpouštědlech. Nevýhodou této metody je, že na povrchu grafenu po přenosu obvykle zůstávají zbytky nečistot.

Další metodou přenosu grafenu je elektrolytické oddělení grafenu z kovového substrátu. Grafen se substrátem je vložen do roztoku NaOH, zároveň je na ně přivedeno napětí. Grafen a kovový substrát tedy slouží jako elektroda. Mezi grafenem a substrátem se při elektrolýze začnou tvořit bubliny vodíku, které následně grafen oddělí.

Existuje také "suchá" metoda, která spočívá v připevnění grafenové vrstvy epoxidem přímo k požadovanému substrátu. Původní substrát je poté opatrně mechanicky oddělen [18].

Pro přípravu a přenos grafenových vrstev o velké rozloze se obvykle využívá metoda "roll-to-roll". Měděná fólie je srolována uvnitř reaktoru, ve kterém probíhá tvorba grafenové vrstvy na povrchu měděné fólie metodou CVD. Poté, co měděná fólie s grafenovou vrstvou opustí reaktor, je fólie vtažena do lisu sestávajícího ze dvou válců, kde je k fólii připevněna vrstva polymeru. Velmi často se využívají speciální lepicí pásky, které se zahřátím na určitou teplotu uvolní od povrchu, na kterém byly přilepeny. V dalším kroku je soustava PMMA/grafen/Cu umístěna do nádrže, kde dochází k odleptání měděné fólie. Následně je grafen s PMMA opláchnut v deionizované vodě, aby byly odstraněny případné zbytky leptadla. Nakonec je grafen přenesen na požadovaný substrát, např. PET fólie, zároveň je odstraněna páska. To probíhá opět v soustavě válců, které se zahřívají, což zapříčiní uvolnění termické pásky. Tyto kroky jsou schematicky zobrazeny na obrázku 3.6.

Tato metoda umožňuje vyrobit grafenové vrstvy teoreticky o neomezené velikosti, kvalita těchto vrstev je však dána limity spojenými s přípravou grafenu pomocí CVD metody. Tato metoda je však ideální k výrobě ohebných displejů či fotovoltaických článků, u kterých je potřeba připravit grafenové vrstvy na průhledných, ohebných substrátech [11].



Obrázek 3.6: Schéma přenosu grafenových vrstev metodou roll-to-roll. V prvním kroku je na měděnou fólii s grafenovou vrstvou přilepena vrstva polymeru. V dalším kroku je leptáním odstraněna měděná fólie. Nakonec je grafen přenesen na cílový substrát, současně je odstraněna vrstva polymeru [11].

## 4. Experimentální část

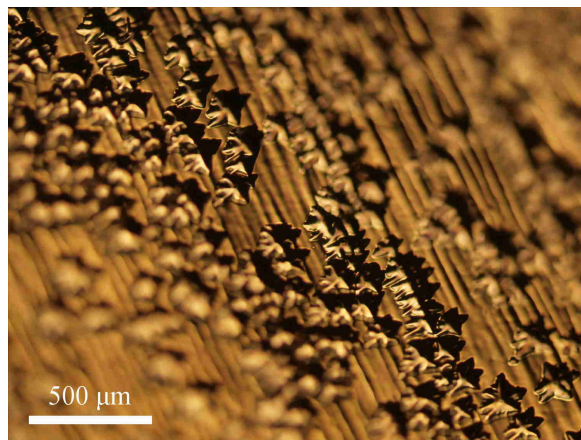
V této kapitole je popsán růst velkých grafenových zrn metodou chemické depozice z plynné fáze, jejich přenos na křemíkový substrát s 280 nm vrstvou  $\text{SiO}_2$ , výroba grafenových polem řízených tranzistorů elektronovou litografií a následné měření jejich transportních vlastností.

### 4.1. Výroba grafenového tranzistoru elektronovou litografií

Elektronová litografie je způsob výroby tenkých vrstev s přesně definovanými geometrickými parametry. Základním principem této metody je ozáření vrstvy rezistu elektronovým svazkem, který v místě ozáření změní vlastnosti vrstvy. Tato ozářená místa poté mohou být odstraněna ve speciálních organických rozpouštědlech. Na rozdíl od optické litografie, pomocí elektronové litografie je možné dosáhnout většího rozlišení. Tato metoda je však obvykle komplikovanější. Využívá se při litografickém vytváření kontaktů, tvorbě optických mřížek nebo např. při výrobě AFM sond.

V prvním kroku výroby je na požadovaný substrát nanесena vrstva rezistu, v našem případě se jedná o PMMA – polymethylmethakrylát. Poté je vzorek vložen do elektronového mikroskopu a předem definovaná místa ozářena elektronovým svazkem. Následně je nutné vzorek vyvolat, tzn. odstranit ozářená místa pomocí organického rozpouštědla MIBK:IPA (roztok methylisobutylketonu a isopropylalkoholu). Tímto způsobem je možné připravit masky pro naprášení materiálu nebo leptání.

Grafen používaný v této práci byl vyroben metodou CVD na přehnuté a uzavřené měděné fólii s vysokým obsahem kyslíku o tloušťce 25  $\mu\text{m}$ . Výroba probíhala při teplotě 1060  $^{\circ}\text{C}$ . Prvních 20 minut byla měděná fólie žhánána v toku vodíku 30 sccm při tlaku 7,5 Pa. Následně byl do reaktoru vpuštěn tok metanu 1 sccm. Růst grafenu poté probíhal 150 minut při tlaku 8 Pa. Po růstu byla na měděnou fólii s grafenem nanесena vrstva PMMA, aby bylo možné grafen přenést na křemíkový substrát. Povrch těchto fólií, měřený na optickém mikroskopu, je ukázán na obrázku 4.1.

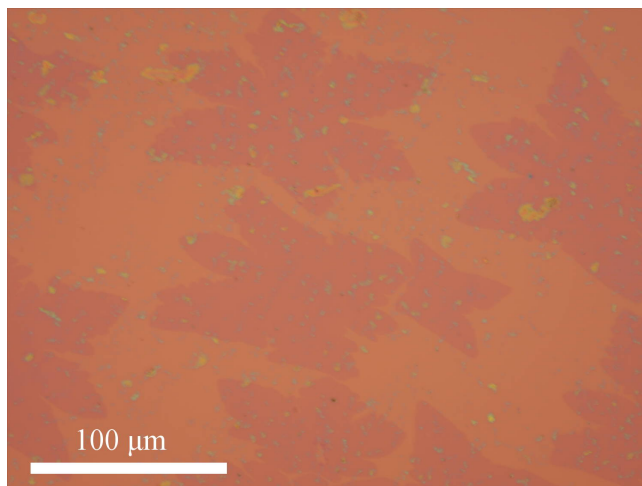


Obrázek 4.1: Povrch měděné fólie po růstu grafenových krystalů. Grafenové zrna jsou pokryta vrstvou PMMA. Rozostření obrazu na okrajích obrázku je způsobeno zvlněním měděné fólie. Měřeno optickým mikroskopem.

## 4.2. LITOGRAFICKÉ KONTAKTOVÁNÍ

### Přenos grafenu

Pro přenos grafenových zrn bylo použito rozpouštění měděné fólie v roztoku dusičnanu železitého ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ). Měděná fólie s grafenem překrytým vrstvou PMMA byla nastříhána na menší části, které byly následně položeny na hladinu rozpouštědla. Přibližně po dvaceti minutách byl měděný substrát rozpuštěn a na hladině roztoku zůstala pouze vrstva PMMA s grafenovými zrny. Pro odstranění nečistot z rozpouštědla byla tato vrstva postupně čtyřikrát přenesena na hladinu deionizované vody. Následně byla vrstva PMMA/grafen nanесena na křemíkový substrát s vrstvou  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 280 nm. Vzorek byl poté vysušen na vzduchu a zahřát po dobu dvou minut na teplotu 180 °C. Pro odstranění vrstvy PMMA byl vzorek vložen po dobu 30 minut do acetonu. Následně byl vzorek opláchnut isopropylalkoholem, vodou a vysušen v toku dusíku. Na obrázku 4.2 je ukázán povrch  $\text{SiO}_2$  s přenesenými grafenovými zrny po odstranění PMMA vrstvy. Tmavší místa na obrázku pravděpodobně značí zbytkové nečistoty PMMA.



Obrázek 4.2: Povrch křemíkového substrátu s nevodivou  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 280 nm a přenesenými grafenovými zrny. Měřeno optickým mikroskopem.

## 4.2. Litografické kontaktování

### Nanesení rezistu

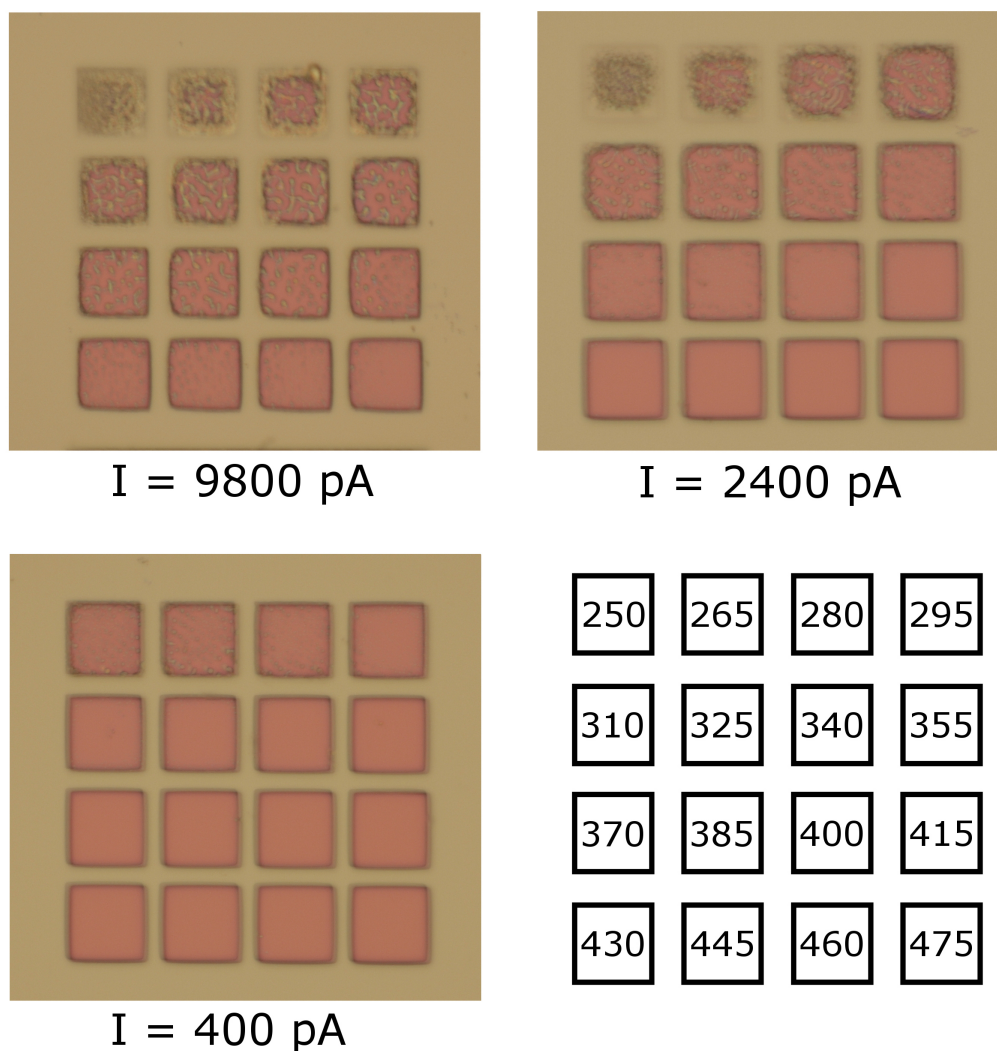
Aby bylo možné vytvořit kontakty na vzorku, je nutné nejprve na vzorek nanést vrstvu rezistu. Odolnost PMMA rezistů vůči roztokům je určena jejich molekulární hmotností, resp. délkou řetězců těchto polymerů. Obecně platí, že čím větší hmotnost, tím větší odolnost. Pro snazší lift-off rezistu byla zvolena kombinace odolnější vrstvy PMMA 495 na méně odolné vrstvy PMMA 50.

Vzorek, v této fázi grafen/ $\text{SiO}_2$ /Si, byl nejprve žíhán 2 min při teplotě 180 °C. Poté byl na jeho povrch pipetou nanесen roztok PMMA 50 o 40  $\mu\text{l}$ . Pro vytvoření rovnoměrně rozdělené PMMA vrstvy bylo použito rotační nanášení. Pro tloušťku vrstvy cca 500 nm bylo použito 4000 otáček za minutu. Následně byla vrstva PMMA vytvrzena žíháním při 180 °C po dobu dvou minut. Poté bylo na vzorek nanесeno 40  $\mu\text{l}$  roztoku PMMA 495 k vytvoření vrstvy o tloušťce cca 800 nm, který byl rozprostřen a vytvrzen stejným způsobem jako předchozí vrstva PMMA 50.

### Elektronová litografie

Vzorek PMMA/grafenová zrna/SiO<sub>2</sub>/Si je připraven na litografii elektronovým svazkem. Rozlišení a kvalita vytvářených struktur je závislá na elektrickém proudu elektronového svazku, resp. na expoziční dávce a expozičním čase. Nízká expoziční dávka ve fázi vyvolání rezistu nemusí být dostatečná k odleptání rezistu až na substrát, naopak elektronový svazek o vysokém proudu může rezist degradovat natolik, že to způsobí některé nechtěné jevy, např. změnu charakteru pozitivního rezistu na rezist negativní [21].

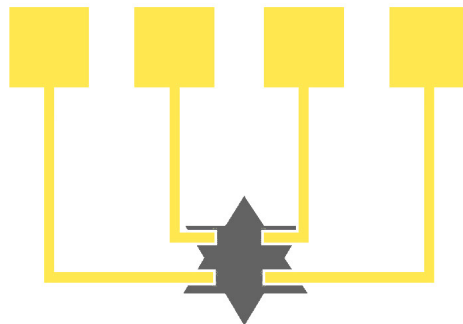
K optimalizaci tvorby kontaktů elektronovou litografií byl substrát PMMA 450/PMMA 50/SiO<sub>2</sub>/Si exponován elektronovým svazkem o různém proudu a různé expoziční dávce. Expoziční dávka byla zvolena v rozmezí 250–475  $\mu\text{C cm}^{-2}$  pro tři hodnoty proudu elektronového svazku. Při vyšších proudech elektronového svazku zůstaly na obrazcích zbytky rezistu, které je možné vidět na obrázku 4.3. To znamená, že k úplnému odstranění rezistu nebyl expoziční čas dostatečný.



Obrázek 4.3: Povrch substrátů PMMA/SiO<sub>2</sub>/Si měřený optickým mikroskopem, do kterých byly elektronovou litografií vytvořeny čtverce o hraně 20  $\mu\text{m}$  při použití různých proudů elektronového svazku a při různých expozičních dávkách. Expoziční dávky jsou uvedeny v jednotkách  $\mu\text{C cm}^{-2}$ .

## 4.2. LITOGRAFICKÉ KONTAKTOVÁNÍ

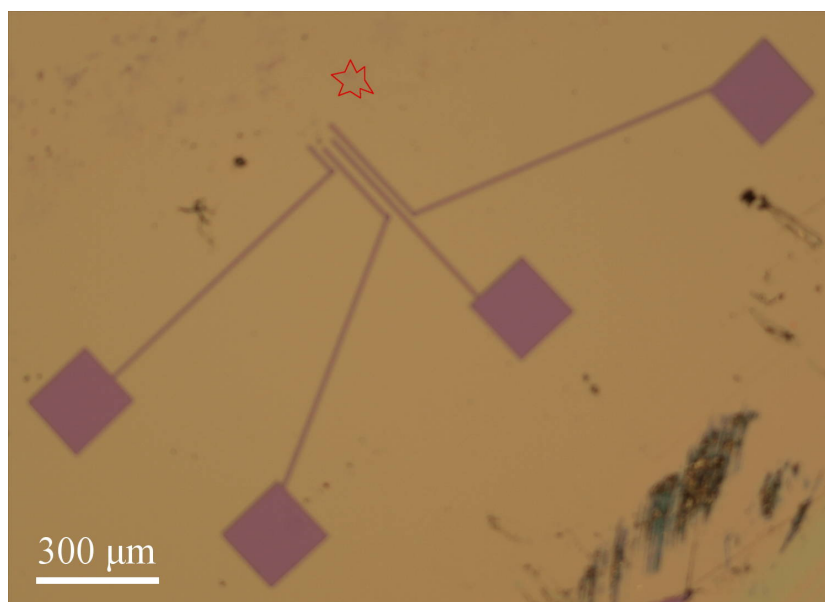
Pro litografické vytvoření kontaktů jsme zvolili proud svazku  $I_{PC} = 2500$  pA a expoziční dávku  $475 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Tloušťku kontaktovacích cest jsme zvolili  $8 \mu\text{m}$ , v problematických místech, jako grafenové zrno v blízkosti zrna, k němuž měly být vytvořeny kontakty, jsme tloušťku volili  $5 \mu\text{m}$ . Na konci kontaktovacích cest jsme vytvořili čtverce o straně  $200 \mu\text{m}$ , k nimž byly poté připojeny měřicí přístroje. Schematické zobrazení kontaktovacích cest je ukázáno na obrázku 4.4.



Obrázek 4.4: Schematické zobrazení vodivých kontaktů a grafenového zrna. Žlutou barvou jsou znázorněny kontakty přivedené k grafenovému zrnu znázorněnému šedě.

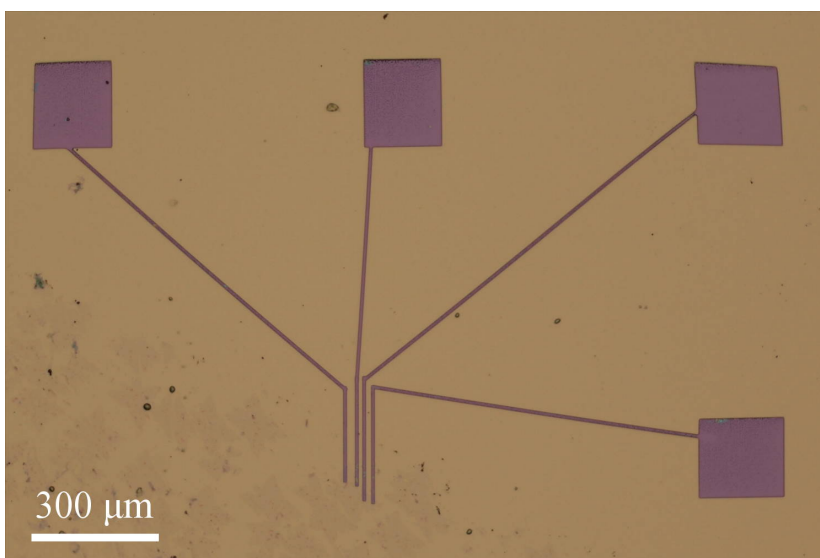
Vzorek, na který již byla nanесena vrstva PMMA, není možné osvítit elektronovým svazkem, aniž by se riskovala změna struktury PMMA vrstvy v nechtěných místech. Abychom tomuto předešli, vytvořili jsme pomocí diamantového hrotu značky do rohu vzorku. Polohy jednotlivých grafenových zrn jsme vyjádřili vůči této značce, takže bylo možné zrna lokalizovat bez nutnosti jejich ozáření elektronovým svazkem.

Při prvních experimentech došlo k nepřesnému zaměření značek a kontakty nebyly vytvořeny přímo na grafenová zrna. To je ukázáno na obrázku 4.5. V následujících experimentech byly jako značky použity pravoúhlé kříže.



Obrázek 4.5: Povrch vzorku PMMA/grafenová zrna/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  po nesprávném vytvoření kontaktovacích cest. Zobrazeno optickým mikroskopem.

Po ozáření vzorku elektronovým svazkem je nutné rezist vyvolat, neboť elektronový svazek v místě dopadu rezist neodstraní, pouze rozruší strukturu rezistu. Řetězce PMMA jsou rozděleny na kratší řetězce s menší odolností vůči rozpouštědlům. Vzorek s rezistem byl nejprve vložen na 60 s do roztoku 3:1 MIBK:IPA, následně byl vložen na 30 s do IPA. Nakonec byl vzorek omyt v deionizované vodě a usušen stlačeným dusíkem. Struktury vytvořené v rezistu, které jsou ukázány na obrázku 4.6, byly měřeny optickým mikroskopem.



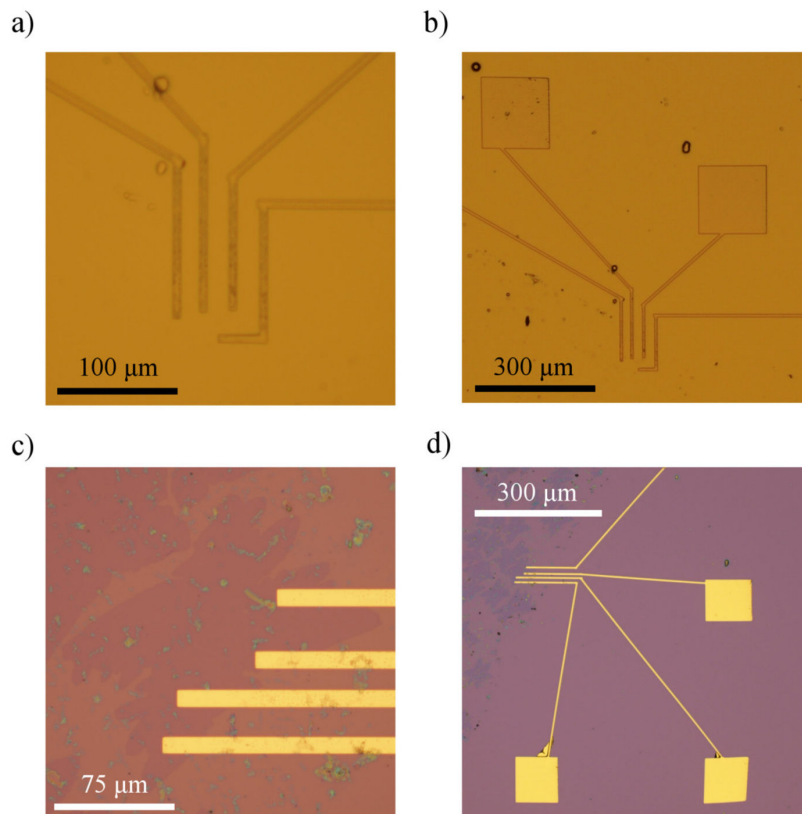
Obrázek 4.6: Povrch vzorku PMMA/grafenová zrna/SiO<sub>2</sub>/Si po správném vytvoření kontaktovacích cest. Světlá místa značí vrstvu PMMA, tmavší fialová místa znázorňují povrch SiO<sub>2</sub>/Si substrátu. Zobrazeno optickým mikroskopem.

### Naprášení vodivé vrstvy

Po vytvoření struktury na obrázku 4.6 elektronovým svazkem bylo možné naprášit vodivou vrstvu Ti/Au. Nejprve byla naprášena vrstva titanu o tloušťce 10 nm, poté vrstva zlata o tloušťce 50 nm. Titanovou vrstvu jsme naprašovali z toho důvodu, aby se dosáhlo silnější adheze zlaté vrstvy na substrát. Následně byl vzorek pro odstranění vrstvy PMMA s nežádoucí vrstvou Ti/Au vložen do acetonu. Povrch grafenových zrn s kontakty na SiO<sub>2</sub>/Si substrátu je ukázán na obrázku 4.7.

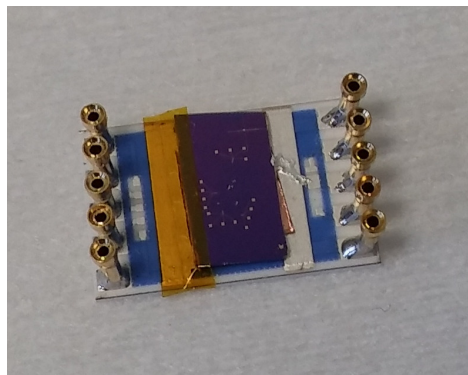


## 4.2. LITOGRAFICKÉ KONTAKTOVÁNÍ



Obrázek 4.7: (a,b) Povrchy vzorku PMMA/grafenová zrna/ $\text{SiO}_2$ /Si po naprášení vrstvy Ti/Au. (c,d) Stejný vzorek po odstranění vrstvy PMMA s nežádoucí vrstvou Ti/Au. Zobrazeno optickým mikroskopem.

Vytvořený vzorek byl následně přilepen oboustrannou měděnou páskou ke speciální patici, která je i se vzorkem ukázána na obrázku 4.8. Kontakty i elektroda pro změnu hradlového napětí byly k jednotlivým pinům patice připojeny stříbrnou vodivou pastou. Piny patice je již možné přímo spojit s měřicími přístroji.



Obrázek 4.8: Fotografie patice na propojení vzorku s měřicími přístroji. Vzorek je k patici připevněn oboustrannou měděnou lepicí páskou, která společně se stříbrnou vodivou pastou zajistí propojení hradlové křemíkové vrstvy s kontakty patice vpravo. Na levé straně je vzorek přelepen kaptonovou páskou, aby se zamezilo vodivému propojení spodní vrstvy substrátu a grafenového zrna.



##### Použité přístroje

**SEM Tescan Vega** Jedná se o komerční skenovací elektronový mikroskop vyráběný firmou Tescan, který umožňuje základní pozorování sekundárních elektronů a elektronovou litografii. K emisi elektronů je používáno žhavené wolframové vlákno.

Mikroskop jsme používali jednak k zobrazení struktur, ale především byl využíván k elektronové litografii. Pozorování tímto mikroskopem bylo limitováno skutečností, že vzorek s rezistem nelze osvětlit elektronovým svazkem, aniž by nedošlo k nechtěným změnám struktury rezistu.

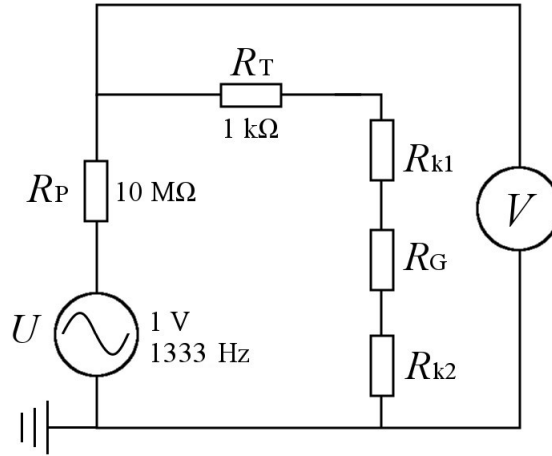
**Optický mikroskop Olympus MX51** Optický mikroskop Olympus MX51 je vybaven pěti objektivy se zvětšením 10x, 25x, 50x, 75x, 100x, které byly použity k pozorování struktur na našich vzorcích.

Kromě možnosti přepínání mezi pozorováním ve světlém a tmavém poli mikroskop disponuje několika polarizačními filtry pro další možnosti pozorování. K mikroskopu je připojen digitální fotoaparát, který jsme využívali k pořizování snímků vzorků.

**Spincoater Laurel 400** Spincoater Laurel 400 je klasický laboratorní spincoater, t.j. přístroj k rovnoměrnému rozprostření nanášených vrstev založený na rotačním nanášení vrstev polymeru užitím odstředivých sil. Vzorek je uchycen vytvořením podtlaku pod vzorkem na hlavici přístroje.

### 4.3. Transportní vlastnosti grafenových tranzistorů

K měření transportních vlastností grafenových tranzistorů byla použita dvoubodová metoda měření odporu. Zapojení elektrického obvodu je schematicky ukázáno na obrázku 4.9. Jako zdroj střídavého napětí jsme použili Lock-in zesilovač SR830, u kterého bylo nastaveno napětí  $U$  o velikosti 1 V a frekvenci 1333 Hz. Do zapojení byl umístěn předřadný rezistor o odporu  $R_P = 10 \text{ M}\Omega$ . Tento odpor určuje proud procházející obvodem, neboť je mnohem větší než odpor grafenové vrstvy a použitých kontaktů. Proud procházející obvodem je pak  $I = U/R = 100 \text{ nA}$ . Rezistor s odporem  $R_T = 1 \text{ k}\Omega$  slouží v obvodu jako ochrana měřicích přístrojů a vzorku v případě zkratování obvodu. Odpor vytvářený kontakty  $R_{k1}$  a  $R_{k2}$  je vzhledem k odporu grafenu  $R_G$  malý, proto bude ve výpočtu zanedbán. Výstupem měření byla závislost odporu grafenu  $R_G$  na hradlovém napětí  $V_g$ .

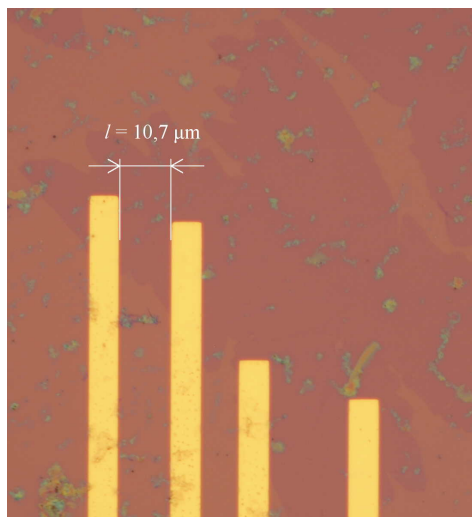


Obrázek 4.9: Schéma zapojení elektrického obvodu pro měření transportních vlastností grafenových zrn. Zdroj vytváří střídavé napětí o 1 V a frekvenci 1333 Hz, proud procházející obvodem je dán předřadným rezistorem o odporu  $R_P=10 \text{ M}\Omega$  a dosahuje velikosti 100 nA. Rezistor  $R_T$  pak v obvodu slouží jako ochrana v případě zkratování obvodu.

V dalším kroku byl odpor  $R_G$  převeden na měrný odpor  $\rho$ . Měrný odpor je v tomto případě definován jako naměřený odpor násobený šířkou měřené oblasti  $w$  a dělený délkou  $l$ , tedy:

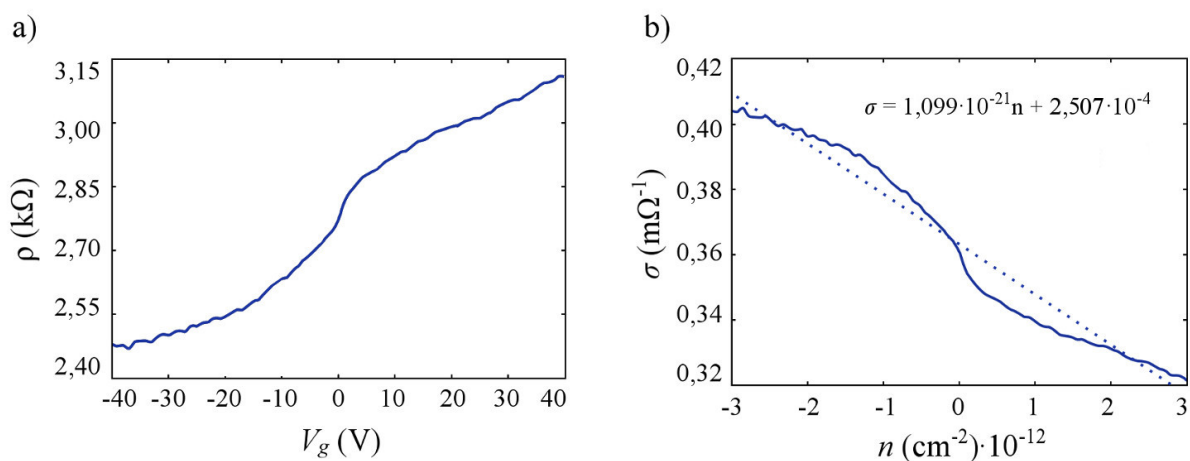
$$\rho = R_G \frac{w}{l}. \quad (4.1)$$

Délku vodivé vrstvy  $l$  jsme určili jako nejkratší vzdálenost mezi kontakty, šířku měřené oblasti  $w$  jsme určili přibližným odhadem z geometrie uspořádání zrn, viz obrázek 4.10. Rozměry  $l$  a  $w$  byly v tomto uspořádání totožné, naměřený odpor  $R_G$  tedy odpovídal měrnému odporu grafenového zrna  $\rho$ . Graf závislosti měrného odporu grafenu  $\rho$  na hradlovém napětí  $V_g$  je znázorněn na obrázku 4.11a.



Obrázek 4.10: Grafenové zrna, jež bylo použito k měření transportních vlastností. Vyjádřili jsme nejkratší vzdálenost mezi kontakty  $l$  a šířku oblasti mezi kontakty  $w$ . Je patrné, že oba rozměry jsou téměř totožné. Měřeno optickým mikroskopem.

Poté jsme využitím vztahu 2.6 z hradlového napětí vyjádřili koncentraci nosičů náboje  $n$ . Vodivost  $\sigma$  je definována jako převrácená hodnota měrného odporu  $\rho$ . Závislost měrného odporu grafenu na hradlovém napětí  $V_g$  jsme poté převedli na závislost vodivosti  $\sigma$  grafenu na koncentraci nosičů náboje  $n$ , graf je znázorněn na obrázku 4.11b.



Obrázek 4.11: a) Graf závislosti měrného odporu grafenového zrna  $\rho$  na hradlovém napětí  $V_g$ . b) Graf závislosti vodivosti grafenového zrna na koncentraci nosičů náboje, která byla vypočítána z grafu a).

### 4.3. TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI GRAFENOVÝCH TRANZISTORŮ

Podle Drudeho modelu je závislost vodivosti na koncentraci nosičů náboje lineární a je dána vztahem  $\sigma = ne\mu$ . Směrnice přímky  $k$  proložené naměřenou závislostí vodivosti na koncentraci nosičů náboje pak představuje pohyblivost náboje násobenou elementárním nábojem  $k = e\mu$ . Pohyblivost nosičů náboje je tedy

$$\mu = \frac{k}{e} = 68 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Hodnota měrné vodivosti v obrázku 4.11b klesá se vzrůstající hodnotou hradlového napětí, což značí, že Diracův bod se nachází v kladných hodnotách hradlového napětí. Grafenová vrstva je tedy pozitivně dopována koncentrací větší než  $3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$ . Pozitivní dopování u grafenových polem řízených tranzistorů bývá na vzduchu obvykle způsobeno molekulami vody adsorbovaných na povrchu grafenu. Majoritními nosiči náboje jsou tedy v našem případě díry s pohyblivostí  $\mu = 67 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Tato poměrně nízká děrová vodivost je pravděpodobně způsobena tím, že částečně prochází proud z hradlové elektrody, což v obrázku 4.11a v blízkosti nulové hodnoty hradlového napětí značí náhlá změna odporu.

## 5. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá výrobou a měřením transportních vlastností grafenových polem řízených tranzistorů. Za účelem zvýšení kvality těchto tranzistorů byla pro jejich výrobu použita jednotlivá grafenová zrna.

První část práce, kapitola 2, je zaměřena na teoretický popis vlastností grafenu a popis měření jeho transportních vlastností. Kapitola 3 pojednává o různých způsobech výroby grafenu. Nejpodrobněji z nich je popsána metoda chemické depozice z plynné fáze na měděných substrátech, která v současné době umožňuje růst velkých ploch kvalitních grafenových vrstev.

Experimentální část, kapitola 4, popisuje výrobu grafenového polem řízeného tranzistoru užitím jednotlivých grafenových zrn vyrobených chemickou depozicí z plynné fáze na měděných substrátech. Tato zrna byla přenesena na křemíkový substrát s 280 nm  $\text{SiO}_2$  a charakterizována optickým a elektronovým mikroskopem. Následně byly na povrchu grafenu rotačním nanášením vytvořeny různé vrstvy PMMA. Osvícením těchto vrstev elektronovým svazkem na určených místech a následným odplavením těchto míst v roztoku MIBK:IPA byly vytvořeny masky pro následné iontové naprašování vodivých kontaktů ke grafenovým vrstvám. Po naprašování vrstvy Ti/Au byl vzorek pro odstranění zbytku vrstvy PMMA vložen do acetonu. Zlaté kontakty, které byly připojeny ke grafenovým krystalům, byly následně pomocí stříbrné vodivé pasty připojeny k držáku vzorku, který již bylo možné přímo propojit s měřicími přístroji.

Pro měření transportních vlastností byl použit Lock-in zesilovač SR830 s předřadným odporem o velikosti 10 M $\Omega$ . Z dvoubodového měření odporu grafenového zrna v závislosti na hradlovém napětí byla vypočítána hodnota pohyblivosti děr  $\mu = 68 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Tato hodnota je však pravděpodobně ovlivněna průchodem proudu z hradlové elektrody. Diracův bod se nachází v kladných hodnotách hradlového napětí mimo měřený rozsah  $V_g > 40 \text{ V}$ . Silné pozitivní dopování grafenu je při měření transportních vlastností grafenových polem řízených tranzistorů na vzduchu obvykle způsobeno přenosem náboje z molekul vody, které se adsorbují na povrch grafenu.



# Literatura

- [1] S.V. Morozov, K. Novoselov, M. Katsnelson, F. Schedin, A. Geim, et al. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, Vol. **100**, 016602, (2008).
- [2] A. Di Bernardo, O. Millo, M. Barbone, H. Alpern, Y. Kalcheim, et al. *p*-wave triggered superconductivity in single-layer graphene on an electron-doped oxide superconductor. *Nature Communications*, Vol. **8**, 14024, (2017).
- [3] Ch. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, Vol. **3210**, 385-388, (2008).
- [4] M. Ahmad, H. An, Y. Kim, J. Lee, Y. Seo, et al. Nanoscale investigation of charge transport at the grain boundaries and wrinkles in graphene film. *Nanotechnology*, Vol. **23**, 285705, (2012).
- [5] B. Biel, X. Blase, F. Triozon, S. Roche. Anomalous doping effects on charge transport in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, Vol. **102**, 096803, (2009).
- [6] Graphene. (2014). [obrázek] Dostupné z: <http://www.themanufacturer.com/wp-content/uploads/2014/08/Graphene.jpg> [citováno 2. 3. 2017].
- [7] K. Novoselov. Nobel lecture: Graphene: materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics*, Vol. **83**, 837-849, (2011)
- [8] L. Vicarelli, M. Vitiello, D. Coquillat, A. Lombardo, A. Ferrari et al. Graphene field-effect transistors as room-temperature terahertz detectors. *Nature Materials*, Vol. **11**, 865-871, (2012).
- [9] A. Geim, K. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, Vol. **6**, 183-191, (2007)
- [10] F. Schwierz. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, Vol. **5**, 487-496, (2010).
- [11] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes *Nature Nanotechnology*, Vol. **5**, 574–578, (2011).
- [12] B. Jayasena, C. D. Reddy, S. Subbiah. Separation, folding and shearing of graphene layers during wedge-based mechanical exfoliation. *Nanotechnology*, Vol. **24**, 205301 (2013).
- [13] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, Vol. **3**, 563-568, (2008).
- [14] C. Virojanadara, M. Sylväjarvi, R. Yakimova, L. Johansson. Homogenous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001). *Physical Review*, Vol. **78**, 245403, (2008).

## LITERATURA

- [15] S. Chae, K. Kim, E. Kim, G. Han, Y. Lee, et al. Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation. *Advanced Materials*, Vol. **21**, 2328–2333, (2009).
- [16] P. Lavin-Lopez, J. Valverde, I. Ruiz-Enrique, L. Sanchez-Silva, A. Romero. Thickness control of graphene deposited over polycrystalline nickel. *New Journal of Chemistry*, Vol. **39**, 4414–4423, (2015)
- [17] Y. Zhang, L. Zhang, Ch. Zhou. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of Chemical Research*, Vol. **46**, 2329–2339, (2013).
- [18] X. Li, L. Colombo, R. Ruoff. Synthesis of graphene films on copper foils by chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, Vol. **28**, 6264, (2016).
- [19] Y. Hao, L. Wang, Y. Liu, H. Chan, X. Wang, et al. Oxygen-activated growth and bandgap tunability of large single-crystal bilayer graphene. *Nature Nanotechnology*, Vol. **11**, 426–431, (2016).
- [20] R. Ruoff, Yufeng Hao, M. Barathi, L. Wang, Y. Liu, et al. The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper. *Science*, Vol. **342**, 720–723, (2013).
- [21] I. Zailer, J. Frost, V. Chabasseur-Molyneux, C. Ford, M. Pepper. Crosslinked PMMA as a high-resolution negative resist for electron beam lithography and applications for physics of low-dimensional structures. *Semiconductor Science Technology*, Vol. **11**, 1235–1238, (1996).



## 6. Seznam použitých zkratek a symbolů

### Chemické zkratky

IPA	Isopropylalkohol
MIBK	Methylisobutylketon
PMMA	Polymethylmethakrylát

### Zkratky výrobních, zobrazovacích a analytických metod

AFM	Atomic Force Microscopy – mikroskopie atomárních sil
ARPES	Angle-resolved Photoemission Spectroscopy – fotoemisní spektroskopie
CVD	Chemical Vapour Deposition – chemická depozice z plynné fáze
LEEM	Low-energy electron microscopy – nízko-energievá elektronová mikroskopie
SEM	Scanning Electron Microscopy – skenovací elektronová mikroskopie
STM	Scanning Tunneling Microscopy – řádkovací tunelová mikroskopie

### Další zkratky

FET	Field Effect Transistor – polem řízený tranzistor
-----	---